

DE 34 29 164

20



(11) Nummer: **391 633 B**

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2600/84

(22) Anmeldetag: 10. 8.1984

(42) Beginn der Patentedauer: 15. 5.1990

(45) Ausgabetag: 12.11.1990

(51) Int.Cl.⁵ : **B01J 27/198**
C07D 307/60

(30) Priorität:

17. 8.1983 US 523769 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

US-PS4304723

(73) Patentinhaber:

LUMMUS CREST INC.
07003 BLOOMFIELD (US).
ALUSSUISSE ITALIA S.P.A.
MAILAND (IT).

(72) Erfinder:

DAN SUCIU GEORGE
RIDGEWOOD (US).
STEFANI GIANCARLO
GORLE (IT).
FUMAGALLI CARLO
VALBREMO (IT).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES VANADIUM UND PHOSPHOR SOWIE ALUMINIUM UND/ODER BOR ENTHALTENDEN KATALYSATORS UND SEINE VERWENDUNG

AT 391 633 B

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Vanadium und Phosphor sowie Aluminium und/oder Bor enthaltenden Katalysators sowie die Verwendung desselben.

Die Herstellung eines Katalysators mit einem Gehalt an gemischten Oxiden des Vanadiums und Phosphors ist beispielsweise aus den US-PS 3 815 892, 4 085 122, 4 304 723, 4 317 778 und 4 351 773 bekannt. Diese Katalysatoren sind Oxidationskatalysatoren und insbesondere für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid verwendbar.

In der US-PS 4 304 723 ist ein Katalysator bestehend aus gemischten Oxiden von Vanadium, Phosphor und Bor beschrieben, wobei das Atomverhältnis von Bor zu Vanadium 0,03 bis 0,1 zu 1 beträgt. Hierbei wird die Borverbindung in den Katalysator in einer beliebigen Stufe der Katalysatorherstellung vor der Calciniierung eingeführt, vorzugsweise während der Anfangsstufen der Vorläufer-Bildung.

In vielen Fällen ist es erwünscht, diese Katalysatoren in einem Wirbelbett zu verwenden. Demgemäß besteht ein Bedarf an einem Katalysator, der gemischte Oxide von Vanadium und Phosphor enthält, und der nicht nur die erforderliche Katalysatoraktivität hat, sondern auch gegenüber Abrieb in einem Wirbelbett beständig ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators mit einem Gehalt an gemischten Oxiden von Vanadium und Phosphor, der die erforderliche Katalysatoraktivität und eine erhöhte Abriebfestigkeit aufweist.

Die Erfindung bezieht sich somit auf ein Verfahren zur Herstellung eines Vanadium und Phosphor sowie Aluminium und/oder Bor enthaltenden Katalysators mit einem Atomverhältnis von Phosphor zu Vanadium von 1 : 1 bis 2 : 1 und einem Atomverhältnis von Aluminium bzw. Bor zu Vanadium von mindestens 0,10 : 1, hergestellt durch Zusammengeben einer Vanadium- und einer Phosphorverbindung sowie einer Aluminium- und/oder Borverbindung und abschließendes Calciniieren, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen die gemischten Oxide des Vanadiums und Phosphors enthaltenden Katalysatorvorläufer zu Teilchen mit einer Größe von weniger als 10 µm, vorzugsweise weniger als 3 µm, bei einer Temperatur von 20 bis 100 °C vermahlt oder pulverisiert, den Katalysatorvorläufer isoliert und anschließend in Anwesenheit von Sauerstoff auf eine Temperatur von 150 bis 350 °C und zur Entfernung des Hydratationswassers in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre erhitzt, den calcinierten Vorläufer, gegebenenfalls nach Zumischen von nicht-calciniertem Vorläufer, dann zu Teilchen mit einer Größe von weniger als 10 µm, vorzugsweise weniger als 3 µm, vermahlt und während oder nach dem Vermahlen mit einer Phosphorsäure und einer Aluminium- und/oder Borverbindung behandelt und schließlich die Katalysatorteilchen trocknet und calciniert.

Das zur erfindungsgemäßen Herstellung des Katalysators verwendete Ausgangsmaterial ist ein Katalysatorvorläufer mit einem Gehalt an gemischten Oxiden des Vanadiums und Phosphors, der nach allgemein bekannten Methoden hergestellt wird, wobei man entweder ein wässriges oder organisches Reaktionsmedium verwendet. Solche Katalysatorvorläufer werden in an sich bekannter Weise aus dem Reaktionsmedium isoliert, z. B. durch Erhitzen bis zur Trockene, Filtration und dgl.

Wie erwähnt, wird der feste Katalysatorvorläufer, der die gemischten Oxide des Vanadiums und Phosphors enthält, vermahlen, so daß man Teilchen mit einer Größe von weniger als 10 µm, vorzugsweise weniger als 3 µm, erhält; vorteilhaft erfolgt das Vermahlen durch ein Naßverfahren, z. B. in einer Kugelmühle oder einem Hochleistungs-Pulverisierer. Das Vermahlen oder Pulverisieren wird in bekannter Weise bei einer Temperatur von 20 bis 100 °C, vorzugsweise 50 bis 95 °C, durchgeführt.

Bei diesem Teil des Verfahrens können gewünschtenfalls Additive einer Art zugesetzt werden, wie sie im Stande der Technik für die Verwendung bei solchen gemischten Oxid-Katalysatoren bekannt sind.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann man ein Hydroxid oder ein anderes geeignetes Salz aus der Gruppe der IV-B-Metalle, insbesondere Zirkonium und Titan, dem Katalysator in diesem Zustand beifügen.

Der Katalysatorvorläufer wird dann aus der Aufschlämmung (wenn ein Naßverfahren verwendet wird) isoliert, indem man das Wasser abdampft, wobei die Sprühtrocknung eine bevorzugte Methode ist.

Der trockene Katalysator, der, wie bekannt, überwiegend Vanadium im vierwertigen Zustand enthält, wird dann calciniert, um einen Teil des Vanadiums in den fünfwertigen Zustand umzuwandeln, sowie das Hydratationswasser zu entfernen. Im allgemeinen wird die partielle Oxidation des Vanadiums zum fünfwertigen Zustand und die Entfernung des Hydratationswassers in zwei getrennten Stufen durchgeführt. So kann der trockene Katalysatorvorläufer, z. B. in Gegenwart von Sauerstoff, vorzugsweise Luft, auf eine Temperatur von 150 bis 350 °C erhitzt werden, um einen Teil des Vanadiums in den fünfwertigen Zustand umzuwandeln. Dieses Erhitzen wird während einer ausreichenden Zeit durchgeführt, um diese Resultate zu erzielen. Ein auf diese Weise vorcalciniertes Katalysator wird dann in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre auf eine höhere Temperatur erhitzt, z. B. 400 bis 450 °C, und zwar ausreichend lange, um das Hydratationswasser zu entfernen. Der Temperaturbereich von 400 bis 450 °C wurde nur zum Zwecke der Illustration genannt; selbstverständlich hängt die spezielle verwendete Temperatur von der Methode ab, die man ursprünglich zur Herstellung des Katalysatorvorläufers verwendet hat.

Alternativ kann die partielle Oxidation des Katalysators und die Entfernung des Hydratationswassers auch in einer einzigen Stufe durchgeführt werden, indem man eine geeignete Regulierung des Erhitzungsbereiches und der Art der nicht-oxidierenden Atmosphäre (z. B. eine Mischung aus Inertgas und Sauerstoff) nach an sich bekannten Methoden durchführt.

Der calcinierte Vorläufer wird dann vermahlen, so daß man den feinverteilten Katalysator erhält, insbesondere einen Katalysator mit einer Teilchengröße von weniger als 10 µm, vorzugsweise weniger als 3 µm. Wie bei der obgenannten Vermahlung wird auch diese vorzugsweise in nassem Zustand unter Verwendung einer geeigneten Vorrichtung durchgeführt, z. B. einem Hochleistungsvermahlwerk oder einer Kugelmühle und dgl.

Während oder nach dem Vermahlen (Teilchengröße weniger als 10 µm) wird der Katalysator mit einer Phosphorsäure und einer Aluminium- und/oder Borverbindung behandelt.

Die Erfindung ist nicht auf irgendwelche theoretischen Erörterungen beschränkt; es wird jedoch angenommen, daß die Behandlung des fein verteilten Katalysators (weniger als 10 µm) mit einer Phosphorsäure zu einer Solubilisierung der Katalysatoroberfläche führt und daß nach der anschließenden Trocknung eine verbesserte Bindung der Teilchen aneinander vorliegt, wodurch die Abriebfestigkeit gesteigert wird. Außerdem wird angenommen, daß sich die Phosphorsäure mit dem Aluminium und/oder Bor verbindet und ein gemischtes Oxid bildet, welches die agglomerierten Teilchen weiter stärkt.

Der Anteil der bei der Behandlung verwendeten Phosphorsäure wird mit dem Anteil der Bor- und/oder Aluminiumverbindung sowie mit dem Anteil Phosphor im Katalysatorvorläufer koordiniert, so daß das Verhältnis Phosphor/Bor bei der Behandlung mindestens 1 : 1 ist (vorzugsweise ein leichter Überschuß Phosphor); außerdem beeinflußt das Phosphorverhältnis im Endkatalysator, welcher nicht mit Bor vereinigt ist, die Aktivität des Katalysators nicht negativ (ein zu großes Verhältnis Phosphor/Vanadium kann die Katalysatoraktivität zerstören). Ferner sollte ausreichend Phosphorsäure vorhanden sein, um eine gewisse Solubilisierung des Katalysatorvorläufers während der Behandlung zu bewirken.

Im Endkatalysator (unter Ausschluß des Phosphoranteils, der mit Bor und/oder Aluminium kombiniert ist) beträgt das Verhältnis Phosphor/Vanadium 2 : 1 bis 1 : 1, wobei die besten Resultate erzielt werden, wenn das Verhältnis Phosphor/Vanadium 1 : 1 bis 1,8 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 1,3 : 1, beträgt.

Im Endkatalysator beträgt das Verhältnis Aluminium und/oder Bor zu Vanadium mindestens 0,10 : 1, vorzugsweise mindestens 0,15 : 1, wobei das Verhältnis im allgemeinen nicht höher als 0,25 : 1 ist.

Der Phosphor bildet ein gemischtes Oxid mit dem Aluminium und/oder Bor in einem Atomverhältnis von 1 : 1. Demgemäß bezieht sich das obgenannte Verhältnis Phosphor/Vanadium auf Phosphor, der nicht mit dem Aluminium und/oder Bor als gemischtes Oxid kombiniert ist.

Der Anteil von Aluminium- und/oder Borverbindung sowie der Anteil der Phosphorsäure, welche bei der Behandlung des Katalysatorvorläufers zum Einsatz gelangen, werden mit dem Anteil des Vanadiums und Phosphors koordiniert, welche im Vorläufer vorhanden sind, so daß man einen Endkatalysator erhält, der die obgenannten Anteile Phosphor, Vanadium und Aluminium und/oder Bor enthält. Außerdem ist der Anteil Phosphorsäure ausreichend, um eine gewisse Solubilisierung des Vorläufers zu erreichen.

Die bei der Behandlung verwendete Phosphorsäure kann eine oder mehrere der zur Verfügung stehenden Phosphorsäuren sein, einschließlich Meta-, Ortho-, Pyro-, Poly-P₂O₅, und dgl.

Die Aluminium- und/oder Borverbindung kann aus dem weiten Bereich der löslichen Verbindung gewählt werden, wobei Borsäure und Hydroxid bevorzugt worden.

Nach der Behandlung mit der Säure und der Bor- und/oder Aluminiumverbindung werden die behandelten Katalysatorteilchen getrocknet, wodurch man größere Teilchen mit einer erhöhten Abriebfestigkeit erhält. Im allgemeinen haben die größeren Teilchen eine durchschnittliche Teilchengröße von mindestens 40 µm und in den meisten Fällen übersteigt die durchschnittliche Teilchengröße 200 µm nicht. Selbstverständlich kann der Katalysator aber auch zu größeren Teilchen agglomeriert sein.

Der Katalysator bildet im allgemeinen Kügelchen, da diese Form für das Wirbelbett bevorzugt wird. In den meisten Fällen wird der Katalysator zu Mikrokügelchen getrocknet (z. B. mit einer Größe von 40 bis 200 µm), wobei die Bildung dieser Mikrokügelchen leicht durch Verwendung der Sprühtrocknungsmethode erzielt wird.

Nach dem Trocknen des behandelten Katalysators wird dieser im allgemeinen vor seiner Verwendung calciniert.

Nach einer anderen Ausführungsform, die weniger bevorzugt ist, läßt man die erste Calciniierungsstufe weg; in diesem Fall wird der nicht-calcinierte Katalysator mit Phosphorsäure behandelt und anschließend getrocknet und calciniert. Es wurde gefunden, daß, obwohl im Vergleich mit einem nicht-behandelten Katalysator eine Steigerung der Abriebfestigkeit erfolgt, durch Weglassung der Calciniierungsstufe vor der Behandlung mit Phosphorsäure und der Bor- und/oder Aluminiumverbindung ein Katalysator erhalten wird, der weniger abriebfest ist als ein Katalysator, der vor der Behandlung mit Phosphorsäure und der Bor- und/oder Aluminiumverbindung calciniert wurde.

Das oben beschriebene Verfahren, in dem der Katalysatorvorläufer calciniert wird, um sowohl das Vanadium partiell zu oxidieren als auch das Hydrationswasser zu entfernen, worauf man den feinverteilten Katalysator mit Säure behandelt und trocknet, steigert zwar die Abriebfestigkeit, jedoch tritt ein gewisser Verlust der Katalysatoraktivität im Vergleich zur Behandlung des nicht-calcinierten Katalysators auf.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird daher ein Gemisch aus calciniertem und nicht-calciniertem Vorläufer in feinverteilter Form mit Säure und der Bor- und/oder Aluminiumverbindung behandelt, wie oben beschrieben. Da durch die Behandlung von nicht-calciniertem Katalysator mit Säure die Aktivität aufrechterhalten bleibt und die Abriebfestigkeit etwas steigt, während durch Säurebehandlung von calciniertem Katalysator die Abriebfestigkeit sehr stark gesteigert wird und ein gewisser Verlust der Katalysatoraktivität

eintritt, erhält man nach der bevorzugten Ausführungsform, bei der eine Mischung von calciniertem und nicht-calciniertem Katalysator in feinverteilter Form mit Säure und der Bor- und/oder Aluminiumverbindung behandelt und anschließend getrocknet wird, einen Endkatalysator mit dem gewünschten Gleichgewicht von Abriebfestigkeit und Katalysatoraktivität. So wird durch Erhöhung des Anteils des nicht-calcinierten Katalysators in der behandelten Mischung die Aktivität gesteigert und die Abriebfestigkeit vermindert und vice versa. Durch Änderung des Verhältnisses kann also das gewünschte Gleichgewicht zwischen Katalysatoraktivität und Abriebfestigkeit erreicht werden. Im allgemeinen beträgt bei Verwendung einer Mischung das Verhältnis von calciniertem Vorläufer zu nicht-calciniertem Vorläufer 10 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise 4 : 1 bis 1 : 4.

Wie oben erwähnt, kann der Katalysatorvorläufer, der die gemischten Oxide des Vanadiums und Phosphors enthält, durch allgemein bekannte Methoden hergestellt werden, wobei man entweder in wässrigem oder organischem Medium arbeitet. Wie bekannt, kann die Vanadiumkomponente des Katalysatorvorläufers entweder durch Verwendung eines vierwertigen Vanadiumsalzes oder durch Verwendung einer fünfwertigen Vanadiumverbindung erhalten werden, welche in situ zu einem vierwertigen Vanadiumsalz reduziert werden kann.

Als Beispiele für geeignete Verbindungen seien erwähnt: Vanadiumtetrachlorid, Vanadiumdioxid, Vanadiumoxydibromid und dgl., die alle vierwertige Salze sind; sowie Vanadumpentoxid (welches bevorzugt ist), Vanadiumoxytribromid, Vanadiumoxytrichlorid und dgl., die alle fünfwertige Vanadiumverbindungen sind.

Als Phosphorquelle im Katalysatorvorläufer kann man Phosphorsäure, phosphorige Säure, m-Phosphorsäure, Triphosphorsäure, Pyrophosphorsäure und dgl. verwenden. Bekanntlich werden Vanadium und Phosphorverbindungen entweder in wässrigem oder organischem System unter nicht-oxidierenden Bedingungen umgesetzt, so daß das Vanadium in der vierwertigen Form erhalten bleibt, oder alternativ unter reduzierenden Bedingungen, wenn eine fünfwertige Vanadiumverbindung eingesetzt wird, damit das Vanadium in situ zur vierwertigen Form umgewandelt wird.

Im allgemeinen werden Phosphor- und Vanadiumverbindungen, wie bekannt, in einer Säurelösung umgesetzt, vorzugsweise einer solchen mit reduzierenden Eigenschaften, wie Salzsäure.

Die Verfahren zur Herstellung des Katalysatorvorläufers mit einem Gehalt an gemischten Oxiden des Vanadiums und Phosphors sind beispielsweise aus der US-PS 4 085 122 sowie weiteren PS bekannt, so daß zum Verständnis der Erfindung keine weiteren Details angegeben werden müssen.

Die erfindungsgemäß erhaltenen Katalysatoren können in einem weiteren Bereich von Oxidationsreaktionen als Katalysatoren eingesetzt werden; besonders verwendbar sind sie jedoch zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid, insbesondere im Wirbelbett.

Bekanntlich kann n-Butan in Gegenwart von Wirbelbettkatalysatoren zu Maleinsäureanhydrid oxidiert werden, indem man das n-Butan mit Sauerstoff bei einer Temperatur von 320 bis 500 °C, vorzugsweise 360 bis 460 °C, reagieren läßt. Die Reaktion wird mit einem Sauerstoffüberschuß durchgeführt, wobei der Sauerstoff vorzugsweise in Kombination mit einem Inertgas, wie Luft, zugesetzt wird, wobei das Masseverhältnis Sauerstoff/Butan 15 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise 10 : 1 bis 2 : 1, beträgt. Butan ist zwar ein bevorzugtes Ausgangsmaterial, doch können, wie bekannt, im allgemeinen auch gesättigte oder ungesättigte C₄- bis C₁₀-Kohlenwasserstoffe oder Mischungen hiervon als Ausgangsprodukte zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid verwendet werden, z. B. n-Butane, 1,3-Butadien oder eine C₄-Fraktion aus der Raffinerie, wobei n-Butan besonders bevorzugt wird.

In den folgenden Beispielen wurde die Abriebfestigkeit des Katalysators nach einem Verfahren getestet, das ähnlich dem in der US-PS 4 010 116 (Spalte 3) beschrieben ist. Bei dem Test werden die feinen Teilchen (Größe unter 20 µm), die durch einen Luftstrom nahe Schallgeschwindigkeit erzeugt werden, der vertikal nach oben auf einen bekannten Anteil Katalysator trifft, zwischen der 30. und 90. Minute von Testbeginn an gesammelt und gewogen. Die feinen Teilchen werden, wie in der US-PS 4 010 116 beschrieben, isoliert; die Zahlen, welche die Abriebrate (AR) darstellen, berechnet man als %-Masse feine Teilchen, die in der Zeit von einer Stunde (30. bis 90. Minute) aus dem speziellen getesteten Katalysator unter den angegebenen Bedingungen erzeugt werden.

Es gibt zwar keine quantitative Beziehung zwischen der Abriebrate, wie sie hier berechnet wird, und der Art und Weise, in welcher ein Katalysator in der Fabrik tatsächlich arbeitet; um jedoch einen gewissen Bezugsrahmen bezüglich der gewünschten Abriebfestigkeit zu erhalten, wurden kommerziell verwendete Katalysatoren (andere als gemischte Oxide von Vanadium und Phosphor auf Träger), von denen es bekannt ist, daß sie in einem Wirbelbett abriebfest sind, nach dem gleichen Verfahren getestet, um die Abriebfestigkeit dieser Katalysatoren zu bestimmen. Bei der Untersuchung von drei verschiedenen, im Handel erhältlichen Katalysatoren dieses Typs wurde gefunden, daß der AR-Wert 2 bis 26 beträgt, wobei ein niedrigerer AR-Wert einen abriebfesteren Katalysator bedeutet.

Beispiel 1: 1000 g eines getrockneten Komplexes aus gemischtem Vanadium- und Phosphoroxid (VPO), hergestellt gemäß US-PS 4 085 122 (Beispiel 1) wurden mit 1000 g Wasser und 235 g einer hydratisierten Zirkonhydroxidpaste (etwa 85 %-Masse Wassergehalt) vermischt und in eine Hochleistungskugelmühle eingegeben. Es wurde hierbei das Laboratoriumsmodell "Attritor 1-S" der Firma Union Process, Inc., Akron/Ohio/USA, verwendet.

Das Mahlmedium bestand aus etwa 18 kg Kugeln aus rostfreiem Stahl mit einem Durchmesser von 0,5 cm.

1. Vermahlung 1: Das Verfahren wurde 1 h bei einer Rotationsgeschwindigkeit des Schafts von etwa 370 UpM durchgeführt. Die Verteilung der mechanischen Energie bewirkte eine Temperaturerhöhung des Mediums innerhalb 1 h auf etwa 80 °C, obwohl kein Erwärmungsmedium durch den Vermahlermantel zirkulierte. Eine Probe der Aufschlämmung zeigte, daß keine Teilchen mit einem Durchmesser von größer als 0,5 µm vorlagen.

2. Isolierung: Die Aufschlämmung wurde aus der Mühle entfernt und sprühtrocknet. Der Großteil des isolierten Materials bestand aus Mikrokügelchen mit einer Teilchengröße von 40 bis 200 µm.

3. Calcinierung: Das von der Sprühtrocknung gewonnene Material wurde allmählich auf 470 °C erhitzt und 6 h bei dieser Temperatur gehalten. Während der Calcinierung wurde im Ofen eine Stickstoffatmosphäre aufrechterhalten.

4. Vermahlung 2: 1000 g des aus der vorhergehenden Stufe gewonnenen Materials wurden mit 1000 g Wasser vermischt und in die Mühle eingeführt. Es wurde mit dem Mahlen begonnen, um die Teilchengröße zu vermindern. Dann setzte man eine Lösung von 183 g H₃PO₄ (85 %ig) und 69 g Borsäure in 300 g Wasser zu. Durch den Mantel wurde kein Kühlwasser zirkulieren gelassen. Nach 3 h zeigte eine Probe der Aufschlämmung, daß alle Teilchen eine Größe unter 0,5 µm hatten.

5. Die Aufschlämmung wurde von der Mühle entfernt und sprühtrocknet. Das in Form von Mikrokügelchen vorliegende Material mit Durchmessern von 40 bis 200 µm wurde isoliert und der Calcinierungsstufe 6 unter den für Stufe 3 beschriebenen Bedingungen unterworfen.

Um die Wirkungen der oben beschriebenen Behandlung zu zeigen, wurden nach den Stufen 3 und 6 erhaltene Proben des Mikrokügelchenmaterials dem oben beschriebenen Abriebtest unterworfen. Die Resultate sind in Tabelle I (1 bzw. 1A) angegeben.

Beispiel 2: Die Aktivität der Katalysatoren wurde in einem Wirbelbettreaktor getestet. Der Reaktor bestand aus einem Pyrex-Rohr (4,6 cm Innendurchmesser), das im unteren Teil mit einer Fritte aus Sinterglas versehen war und sich in einem vertikalen, elektrisch erhitzten Zylinder befand. Luft und n-Butan wurden über Massenflußregler zugeführt und unterhalb der Fritte eingeleitet. Der Reaktorabfluß wurde in zwei in Reihe geschalteten Blasenwäschern mit Wasser gewaschen und die Fließgeschwindigkeit bestimmt. Die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und der Abgabe wurde durch Gaschromatographie bestimmt.

Die Wirkungsweise der Katalysatoren wurde auf Basis der Masse des dem Reaktor zugesetzten Butans, des Anteils des im Waschwasser isolierten Maleinsäureanhydrids (MA, Azidimetrie) sowie des Anteils des Butans in den Abgasen (Volumen und Konzentration) während eines bestimmten Zeitraumes wie folgt bestimmt:

$$\text{Umwandlung: } C = \frac{\text{Mol umgesetztes n-Butan}}{\text{Mol zugesetztes n-Butan}}$$

$$\text{Selektivität: } S = \frac{\text{Mol hergestelltes MA}}{\text{Mol umgesetztes n-Butan}}$$

$$\text{Ausbeute } Y = C \times S$$

Um eine Vergleichsbasis zu erhalten, wurden die folgenden Bedingungen während der Aktivitätsversuche aufrechterhalten:

Reaktionstemperatur:	390 - 425 °C
n-Butan-Konzentration	
im Ausgangsmaterial:	3,5 - 4,5 Vol. %
Luftflußrate:	1 l/min, gemessen als STP
Katalysator im Reaktor:	0,250 kg

Eine Probe des nach Stufe 6 von Beispiel 1 erhaltenen Katalysators wurde in den Reaktor gegeben und, wie hier beschrieben, getestet. Die Reaktionsbedingungen und Resultate sind in Tabelle I angegeben.

Beispiel 1A: Zu Vergleichszwecken wurde der in Form von Mikrokügelchen vorliegende Katalysator, den man nach der Calcinierungsstufe 3 erhalten hatte, im Aktivitätstest gemäß Beispiel 2 verwendet. Die Resultate sind in Tabelle I angegeben.

Beispiel 3: Dieses Beispiel ist eine weniger bevorzugte Ausführungsform, wobei der Katalysator vor der Behandlung nicht calciniert wurde.

Die Herstellung erfolgte unter den Bedingungen des Beispiels 1 mit dem Unterschied, daß die Stufen 1 bis 3 entfielen. Bei Stufe 4 wurden 1000 g des getrockneten VPO-Komplexes und 235 g einer Paste aus hydratisiertem Zirkoniumhydroxid mit 1000 g Wasser gemischt und vermahlen, wie in Beispiel 1 beschrieben. Der nach Stufe 6 isolierte, in Mikrokügelchen vorliegende Katalysator wurde für die Abriebversuche verwendet. Der Aktivitätsversuch wurde wie in Beispiel 2 durchgeführt. Die Resultate sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Beispiel 4: In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Katalysatorherstellung wurden die Stufen 1 bis 3 des Beispiels 1 nachvollzogen.

In Stufe 4 bestand das der Mühle zugeführte Material aus 500 g Katalysator aus Stufe 3 und 500 g getrocknetem VPO-Komplex, erhalten gemäß US-PS 4 085 122 (Beispiel 1), im Gemisch mit 1000 g Wasser. Dann folgte man den Stufen 4 bis 6, wie beschrieben. Die Abriebfestigkeit und das chemische Verhalten des in Mikrokügelchen vorliegenden erhaltenen Katalysators wurden, wie oben beschrieben, getestet. Die Resultate sind aus Tabelle I ersichtlich.

Beispiel 5: Die Wirksamkeit des gemäß Beispiel 4 hergestellten Katalysators wurde weiter untersucht. In einen Metallreaktor mit einem Innendurchmesser von 5,1 cm wurden 1000 g des in Form von Mikrokügelchen vorliegenden Katalysators eingebracht. Unter den Reaktionsbedingungen betrug die Höhe des Wirbelbettes etwa 60 cm. Der Reaktor war mit Innenvorrichtungen zur Gasverteilung versehen. Die Resultate des Versuches sind in Tabelle I angegeben.

Beispiel 6: 500 g des getrockneten VPO-Komplexes, hergestellt gemäß US-PS 4 085 122 (Beispiel 1), und 500 g des gleichen Komplexes, der bei 470 °C in Stickstoff calciniert worden war, wurden mit 1000 g Wasser vermischt und in die Mühle gegeben, worauf mit dem Mahlen begonnen wurde. Dann wurde eine Lösung von 183 g H_3PO_4 (85 %ig) und 69 g Borsäure in 300 g Wasser zugesetzt. Durch den Mantel zirkulierte kein Kühlwasser.

Nach 3 h zeigte eine Probe der Aufschlämmung, daß alle Teilchen eine Größe unter 0,5 µm hatten.

Die Aufschlämmung wurde aus der Mühle entfernt und sprühgetrocknet. Das Material lag in Form von Mikrokügelchen mit einem Durchmesser von 40 bis 200 µm vor; es wurde isoliert und der Calciniierung unter den für Stufe 6 von Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen unterworfen.

Um die Wirkungen der obgenannten Behandlung zu bestimmen, wurden Proben des calcinierten Materials dem oben beschriebenen Abriebtest unterworfen. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle I angegeben.

TABELLE I

35

Bei- spiel Nr.	AR	Ober- fläche m ² /g	Tempe- ratur (°C)	nC ₄ in Ausgangs- material Vol.-%	Umwand- lung %	Selekti- vität Mol.-%	Aus- beute	Bemerkun- gen Mol.-%
1	2,1	0,4	404	3,5	36,9	68,3	25,2	B/V = 0,21 P/V = 1,38
1-A	41	30	409	3,5	56,3	56,3	43	Nach Stufe 3
3	7,5	24,3	390	3,5	75	57	42,8	B/V = 0,21 P/V = 1,38
4	3,5	16,5	397	3,5	85,1	51,7	44,0	B/V = 0,21 P/V = 1,38
5	3,5	16	395	4,5	86,1	60,5	52,1	Luftfließ- rate
6	4,0	14,3	412	4,1	78,5	54,5	42,8	-

60

Bemerkungen: B/V = Atomverhältnis Bor/Vanadium
P/V = Atomverhältnis Phosphor/Vanadium

Beispiele 7 bis 9: Der Katalysator von Beispiel 6 wurde in einem Wirbelbett unter Zugabe mehrerer Kohlenwasserstoffe untersucht. Die Versuche sind in Tabelle II angegeben.

TABELLE II

Bei- spiel Nr.	Kohlenwasser- stoff	Tempe- ratur (°C)	Kohlenwasserstoff- Konzentration im Ausgangsprodukt (Vol.-%)	Kohlenwasserstoff- Umwandlung (Mol.-%)	Selektivität zu MA (Mol.-%)	MA-Ausbeute (Mol.-%)
7	1-Buten	390	4,7	99,0	56,6	56,0
8	Trans-2-Buten	393	4,4	99,1	59,0	58,5
9	1,4-Butadien	385	4,5	100,0	57,0	57,0

Die vorliegende Erfindung ist besonders vorteilhaft, da es möglich ist, einen Katalysator herzustellen, der gemischte Oxide von Vanadium und Phosphor aufweist, der hoch abriebfest ist und die erforderliche Katalysatoraktivität zur Durchführung von Oxidationsreaktionen, insbesondere der Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu Maleinsäureanhydrid, aufweist. Ferner ist es erfindungsgemäß möglich, eine Variation der Katalysatoraktivität und der Abriebfestigkeit zu erzielen, indem man die Anteile von calciniertem und nicht-calciniertem Vorläufer, der in der der Behandlung unterworfenen Mischung vorhanden ist, entsprechend einstellt.

Die Verwendung sowohl der Phosphorsäure als auch einer Aluminium- und/oder Borverbindung bei der Behandlung des Vorläufers bewirkt eine weitere Verbesserung der Abriebfestigkeit.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines Vanadium und Phosphor sowie Aluminium und/oder Bor enthaltenden Katalysators mit einem Atomverhältnis von Phosphor zu Vanadium von 1 : 1 bis 2 : 1 und einem Atomverhältnis von Aluminium bzw. Bor zu Vanadium von mindestens 0,10 : 1, hergestellt durch Zusammengeben einer Vanadium- und einer Phosphorverbindung sowie einer Aluminium- und/oder Borverbindung und abschließendes Calcinieren, dadurch gekennzeichnet, daß man einen die gemischten Oxide des Vanadiums und Phosphors enthaltenden Katalysatorvorläufer zu Teilchen mit einer Größe von weniger als 10 µm, vorzugsweise weniger als 3 µm, bei einer Temperatur von 20 bis 100 °C vermahlt oder pulverisiert, den Katalysatorvorläufer isoliert und anschließend in Anwesenheit von Sauerstoff auf eine Temperatur von 150 bis 350 °C und zur Entfernung des Hydrationswassers in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre erhitzt, den calcinierten Vorläufer gegebenenfalls nach Zumischen von nicht-calciniertem Vorläufer dann zu Teilchen mit einer Größe von weniger als 10 µm, vorzugsweise weniger als 3 µm, vermahlt und während oder nach dem Vermahlen mit einer Phosphorsäure und einer Aluminium- und/oder Borverbindung behandelt und schließlich die Katalysatorteilchen trocknet und calciniert.

2. Verwendung des Katalysators, hergestellt nach dem Verfahren nach Anspruch 1, zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid, insbesondere im Wirbelbett.